

# 색지 폐지의 광학적 특성에 미치는 환원 표백의 영향

안병준\* · 백기현†

## Effect of Reductive Bleaching on Optical Properties of Color Ledger

Byoung-Jun Ahn\* and Ki-Hyon Paik†

### ABSTRACT

This experiment was executed to clarify the optimum condition of reductive bleaching for 100% color papers. The reductive bleaching of the color paper was desirable to be done under such conditions as high temperature over 60°C and high consistency within possibly short time. The FAS bleaching like the sodium hydrosulfite required oxygen-free condition. Especially, as the mixture between pulps and chemicals was favored in case of the high consistency, it was actively recommended. Therefore, it is desirable to control the dosage with the type of the dyes, the nature, the dye content, the paper compositions, and the targeting initial and final brightness.

**Keywords:** color ledger, bleaching, FAS, sodium hydrosulfite, optical properties, strengths

### 1. 서론

상질의 탈묵 펄프를 생산하기 위한 폐지의 비용은 총생산 비용의 25~45% 정도의 비중을 차지한다. 그러므로 제지업계는 폐지의 종류, 질 및 가격 변화에 민감할 수 밖에 없다. 최근 들어 정부에서 노력을 기울이고 있는 쓰레기 분리·수거를 통한 종이의 재활용은 커다란 호응을 얻고 있다. 그러나 아무리 분리·수거를 철저히 한다고 하더라도 여러 가지 지종이 혼합되는 것은 불가피한 일이다. 시각적인 만족도를 높이기 위한 인쇄기술의 발전, 특히 높은 화상도, 초고속 인쇄, 색의 배합 등으로 인하여 종이 재활용에 있어 많은

문제가 야기되고 있다. 여러 형태의 종이가 섞이게 될 경우 종이의 상태, 인쇄 방식, 인쇄 잉크형태 등에 따라 탈묵 성능에 차이가 발생하며, 탈묵 성능이 떨어지는 상질의 복사용지와 함께 색깔을 나타내는 색지도 시각적으로나 탈묵 폐수에 많은 문제를 발생시킨다.

토너(toner)가 주성분인 색지는 기타 다른 카본 블랙(carbon black)과 동일한 거동을 하기 때문에 탈묵을 통한 제거 방법으로 해결할 수 있지만 염료를 포함하는 색지가 폐지에 혼합되게 되면 적절한 표백방법을 선택해야만 한다. 일반적으로 높은 백색도를 요구하는 인쇄·필기용지에서 표백방법을 효과적으로 선택하는 것은 용이한 일이 아니다. 특히 색깔을 제거하는 데가

· 이 논문은 산업자원부에서 시행한 청정생산기술사업(한국생산기술연구원) 연구의 일부 결과이다.  
· 고려대학교 생명환경과학대학 환경생태공학부(Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea).  
\* 일본 구주대학 농학부 임산학과(Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Japan).  
† 주저자(Corresponding author): e-mail: khpaik@korea.ac.kr

장 널리 사용되는 환원 표백방법은 색깔 제거는 우수하지만 표백단계를 결정하는 데 있어 어려움이 있으며, 산화 표백방법과의 다양한 상호작용이 나타나기 때문에 사용하는 데 많은 문제점을 내포하고 있다.

혼합폐지에 다량 포함되는 색지의 염료는 제조형태나 방식에 따라 많은 차이를 나타내는데, 기존의 과산화수소에 의한 색 제거에 비하여 산소를 이용한 표백을 실시할 경우 색 제거에 있어 양호한 결과를 보였다. 또한 오존표백에서는 표백 후 강도가 감소하며, 또한 혼합 지료에서는 제한된 색 제거만이 가능하였다. 한편 혼합고지의 색에 관여하는 것으로는 염료(dye)와 안료(pigment)의 두 종류로 구분할 수 있는데, 일반적으로 안료는 화학반응에 저항성을 나타내는 결정구조에 기인하며, 염료는 linked aromatic 구조에 있어 공유결합 형태인 발색단에 기인한다. 이 밖에 색을 발생시키는 요소로는 잉크와 원지에 포함되는 색 유발물질과 리그닌 등이 있다.<sup>1)</sup>

일반적으로 직접염료는 염기성 염료에 비하여 표백이 용이하고, 모든 염료는 과산화수소보다는 FAS(formamidine sulfonic acid)가 효과적이다.<sup>2)</sup> FAS의 농도는 0.3% 이상에서 효과가 나타나고 농도 증가에 따라 표백효율이 상승하며, 이 경우 첨가하는 가성소다의 양은 표백에 직접적으로 영향하기보다는 섬유에 팽윤으로 color-stripping을 용이하게 하는 것으로 알려져 있다. 또한 FAS는 파열지수와 열단장을 개선시키고 60℃ 이상에서는 color-stripping이 발생하지 않으며, CIE b의 수치에도 영향이 없다고 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 펄퍼에 지료와 함께 FAS와 가성소다를 동시에 첨가할 경우, 펄핑 후 표백을 실시하는 것보다 우수한 효과를 나타냈다. 특히 색지나 염료가 상당히 많이 포함된 고지, 또는 carbonless copy paper를 표백할 경우 펄퍼 표백처리가 유리하였다.<sup>2)</sup> 색지 표백에 가장 널리 사용되고 있는 FAS와 sodium hydrosulfite의

일반적인 특징은 Table 1과 같다.

차아염소산과 이산화염소는 색지의 색을 제거하는 가장 효과적인 약품이다. 그러나 환경 친화적인 표백약품으로의 전환 추세에 따라 ECF(elementally chlorine free)나 TCF(totally chlorine free)의 사용이 권장되고 있다. 백색도 이외에 색 제거의 효율을 간단한 수치로 나타내기 위하여 색도를  $\sqrt{a^2 + b^2}$  으로 표시하기도 하며, 인쇄, 필기용지의 사용으로 적절한 백색도는 85% ISO, lightness 90 이상,  $\sqrt{a^2 + b^2}$  는 10 이하로 규정하였다.<sup>4,5)</sup> 과산화수소 표백은 환원 표백과 비교하여 백색도 및 색 제거 측면에서 훨씬 낮은 효과를 나타내고, 환원표백제는 FAS 0.15%, sodium hydrosulfite 0.5%로 66% ISO 이상의 백색도를 얻었다. 표백효율 측면에서는 FAS 표백제의 비용이 다소 낮은 편이었다.<sup>2,6)</sup>

그러므로 본 연구에서는 100% 색지를 FAS 또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 로 환원 표백을 할 경우 표백 최적 조건 및 표백 펄프의 광학적 특성을 구명하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

색지의 조성은 노랑, 파랑, 빨강의 세 가지 색지를 동일 비율로 혼합하여 사용하였다. 원지는 침엽수·활엽수 혼합 표백 Kraft 펄프였다. 한편 질소 투입에 따른 효과를 조사하기 위한 색지 시료로는 염료 1%(전건 펄프 기준) 이상 함유된 높은 염료함량의 색지를 삼화제지(주)로부터 분양받아 사용하였다. 전자의 초기 백색도는 52.0% ISO였고, 후자는 12.7% ISO였다.

### 2.2 연구방법

#### 2.2.1 펄프의 해리

세 가지 색지를 동일 비율로 혼합한 시료 450 g을 펄프농도 13%, 45℃, 600 rpm의 조건으로 20분 간 물로만 펄핑한 후, 11% 펄프농도로 조절하여 20분 동안 고농도 해리기에서 재 펄핑하였다.

#### 2.2.2 환원 표백(F, Y)

환원 표백은 FAS와 sodium hydrosulfite(Y) 표백

**Table 1. Comparison of FAS and sodium hydrosulfite**

Feature	FAS	Sodium hydrosulfite
Chemical Formula	$(\text{NH}_2)(\text{NH})\text{CSO}_2\text{H}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Molecular Weight	108	174
Sulfur Content (%)	30	37
Typical Application (kg/ton)	3	10
Calculated Sulfate Load ( $\text{SO}_4^{2-}$ , kg/ton)	2.7	5.5

을 실시하였다. 환원표백제는 대기 중의 산소와 반응이 민감하기 때문에 산소를 제거하기 위하여 high-flex한 비닐 백에 펄프를 넣고 질소가스를 주입하여 산소를 최대한 제거한 후 밀봉하여 적정 표백온도에서 실시하였다. 기준이 되는 표백조건은 표백시간 30분, 표백온도 60℃, 펄프농도 10%였으며 FAS 첨가량은 0.5%, 그리고  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  첨가량은 1.0%였다.

### 2.2.3 수초지 및 광학적 성질 측정

Tappi Standard(Tappi standard T205 om-88)에 의거하여 표백한 펄프를 표준 해리기로 해리시켜 평량 50~60  $\text{g}/\text{m}^2$ 로 수초지하였고, 초지된 종이를 20℃, 65%의 습도에서 조습시킨 후 광학적 성질을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표백시간에 따른 영향

표백시간 변화에 따른 색지의 환원 표백 결과는 Figs. 1, 2와 같다. 표백시간이 증가함에 따라 FAS 표백에서는 백색도나 L(lightness)값은 증가되고 a(red-green)값은 감소되었다. 그러나 b(blue-yellow)값은 미표백 펄프에서보다는 크게 감소하지만 표백시간 10분 이후에는 크게 변화되지 않았다. 반면 Y 표백에서는 표백시간의 연장에 따라 a, b값 모두 큰 변화가 없었다. 이러한 이유는 FAS보다도 sodium hydrosulfite가 공기 중의 산소에 더욱 민감함을 의미한다. 따라서 최근 들어서는 현장에서 Y 표백을 FAS 표백으로 전환하는 추세이다. 일반적으로 L값은 백색도와 유사한 경향을 나타내기 때문에 표백 결과를 예측하기 용이하지만, 백색도와 비교하여 변화 폭이 적었다.

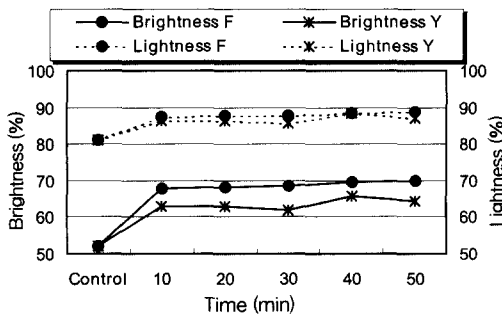


Fig.1. Effect of time on brightness and lightness.

FAS 표백시간을 120분까지 연장하여 실시할 경우, 30분까지는 급격히 증가하고, 60분을 지나면서 별다른 변화를 나타내지 않았으며, 이것은 온도변화에 관계없이 동일한 현상을 나타내었다.<sup>7)</sup> 그러나 본 실험에서는 미표백 펄프와 비교하여 10분 이내에 급속한 상승을 나타내고 이후에는 큰 변화를 감지할 수 없었다. 그러므로 FAS 표백에 있어서는 빠른 시간 이내에 반응을 일으키므로 최적조건하에서 시간을 단축시키는 것이 바람직하며, 특히 약품투여 시간 이전에 최적온도로 조절하는 것이 필요하다고 사료된다.

### 3.2 표백온도에 따른 영향

표백온도에 따른 색지의 환원 표백 결과는 Figs. 3, 4와 같다. Fig. 3과 같이 FAS 표백은 60℃ 이상 온도가 상승함에 따라 백색도와 L값이 상승하였다. Y 표백은 60℃에서 백색도 61.8%로 최대치를 나타낸 후, 온도가 상승함에 따라 오히려 감소하였다. 한편, 표백 전 백색도가 높은(52.0%) 색지의 표백에 있어 FAS는 Y 표백에 비하여 백색도가 월등히 우수하였다. 물론 약품 사용량에 차이는 있지만 가격 대비 동일량을 기준으로 보더라도 FAS가 색지 표백에 있어 우수하다는 것을 의미한다. 더구나 현장 적용시 사용이 편리하고 조작성이 용이하므로 효율성을 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 표백 전 백색도가 낮은(12.7%) 경우에는 반대의 경향이 발생하였다. Fig. 4의 a, b값의 온도에 대한 결과에서 F, Y 표백 모두 60℃에서 a, b값이 모두 가장 낮게 나타났다.

FAS 표백은 고온에서의 표백효과가 월등히 우수하며, 저온에서 처리할 경우 시간의 연장이 필요하지만, 고온에서 빠른 시간 내에 나타나는 효과에는 미치지 못한다고 보고되고 있다.<sup>2)</sup>

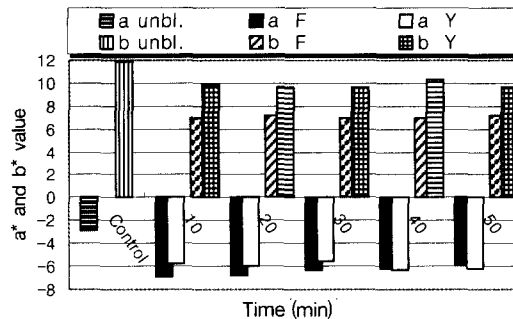


Fig. 2. Effect of time on a\* and b\* value.

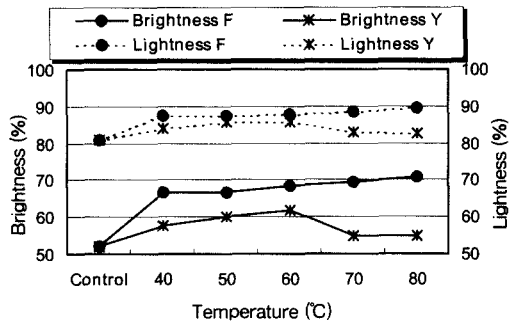


Fig. 3. Effect of temperature on brightness and lightness.

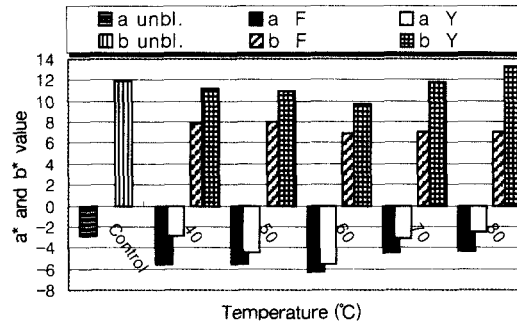


Fig. 4. Effect of temperature on a\* and b\* value.

### 3.3 표백약품 농도변화에 따른 영향

표백약품 농도에 따른 표백 결과는 Figs. 5~8과 같다. Figs. 5, 6과 같이 FAS 표백은 약품농도 0.1%에서는 증가폭이 미세하지만 0.3%에서는 백색도가

14.6% 상승하였다. 이러한 상승 경향은 0.5%까지 계속되지만 그 이후로는 더 이상 증가하지 않았으며 오히려 감소하였다. L값은 백색도와 동일한 경향을 나타내었다. 색도에서 yellow-blue를 나타내는 지표인 b 값에 대하여, FAS 농도 0.1%에서는 표백 전과 큰 차

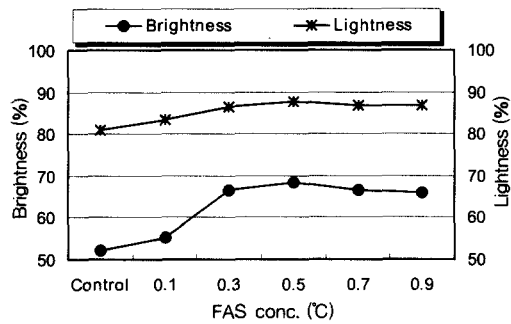


Fig. 5. Effect of FAS concentration on brightness and lightness.

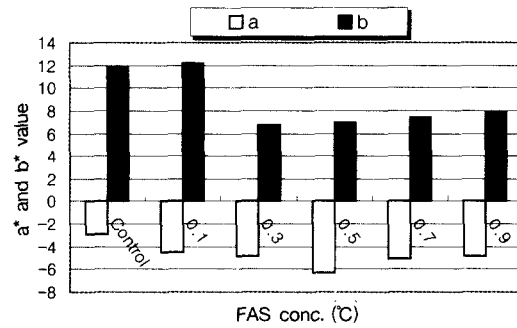


Fig. 6. Effect of FAS concentration on a\* and b\* value.

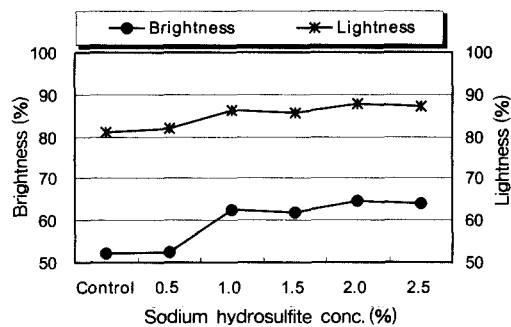


Fig. 7. Effect of sodium hydrosulfite concentration on brightness and lightness.

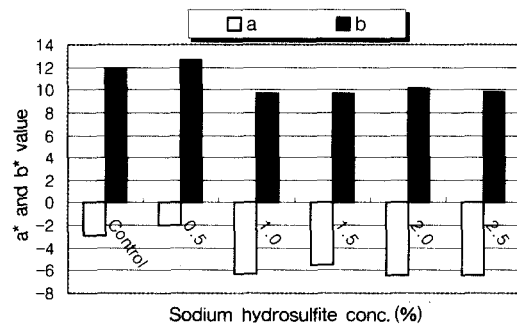


Fig. 8. Effect of sodium hydrosulfite concentration on a\* and b\* value.

이가 없지만 0.3% 이상에서 큰 폭으로 감소하였다. 한편 색도에서 red-green을 나타내는 지표인 a값은 FAS 농도 0.5%에서 가장 낮았다.

Figs. 7, 8은 Y 표백의 경우, 약품농도에 따른 표백 결과를 나타내고 있다. Y표백 역시 0.5%에서는 약품을 첨가하지 않는 경우와 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Y단계 표백시 최소한 0.5% 이상의 약품을 첨가해야 함을 의미한다. 그러나 Y 농도 1.0% 이상에서는 10% 이상의 백색도가 상승하였다. Y 표백에 있어서는 농도변화에 따른 결과 또한 결과를 예측하는데 있어 기타 다른 Y 표백 결과와 마찬가지로 어려움이 있었다.

### 3.4 FAS 표백시 가성소다 첨가량에 따른 영향

FAS 표백시 가성소다 첨가에 따른 광학적 성질에 대한 영향은 Figs. 9, 10과 같다. FAS는 가성소다 존재하에서 활성을 나타내기 때문에 FAS 표백에서 가성소다 첨가는 필수적이다. Fig. 9에서와 같이 가성소다 첨가 유무에 따라 첨가량이 가장 적은 0.1%에서도 15% 이상 백색도가 상승하였으며, 0.5%까지 첨가량을 증가시킴에 따라 백색도는 증가되었다. L값은 백색도와는 달리 NaOH를 첨가하지 않은 경우에 비해서는 증가하지만 0.1%에서 88.8%로 가장 높고, 0.5% 첨가 시에는 오히려 88%로 감소되었다.

따라서 색지의 FAS 표백할 경우 가성소다의 첨가량에 대한 여러 견해가 제시되고 있지만, FAS와 가성소다의 비율이 2:1로 처리하는 것이 가장 효과적이며, 그 이상은 무의미하다는 보고가 지배적이다.<sup>2,7)</sup>

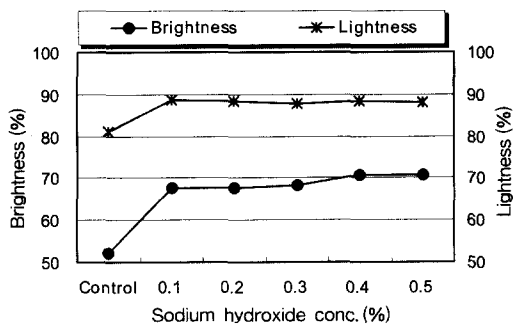


Fig. 9. Effect of sodium hydroxide concentration on brightness and lightness in FAS bleaching.

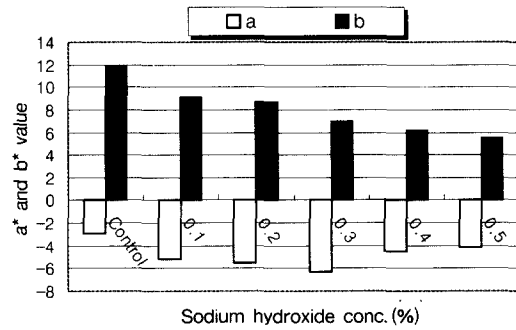


Fig. 10. Effect of sodium hydroxide concentration on a\* and b\* value in FAS bleaching.

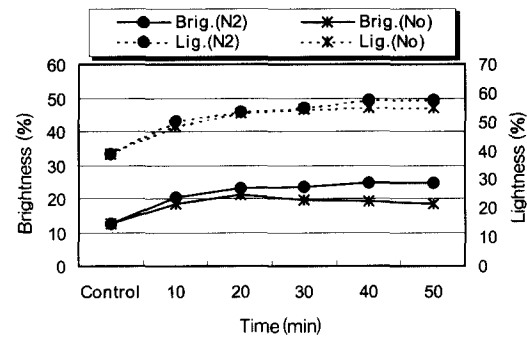


Fig. 11. Effect of oxygen-free treatment on brightness and lightness in FAS bleaching.

### 3.5 FAS 표백시 oxygen-free의 영향

FAS는 약품 특성상 공기가 유입되면 표백효율의 급격히 하락한다. Fig. 11은 FAS 표백시 질소가스를 주입함으로써 FAS 표백효율을 극대화시킨 방법과 산소를 제거하지 않고 표백한 방법간의 광학적 성질의 차이를 나타내고 있다. 질소가스를 주입하여 oxygen-free 상태에서 표백한 방법이 최소 2.0%에서 최대 6.6%까지 우수한 결과를 보였다. 특히 질소가스를 주입한 경우, 시간의 증가에 따라 백색도의 지속적인 상승결과가 나타난 반면, 질소가스를 주입하지 않은 경우에는 20분 경과 이후 백색도가 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 FAS 표백조건에서 질소가스를 주입하지 않았을 경우, 표백 용기 내에 잔존했던 산소와의 반응으로 약품의 효력이 상실되어 표백효율이 저하되는 것으로 판단된다. 질소가스 첨가 여부에 대한 효율차이는 시간, FAS 농도, 온도,

가성소다 첨가농도에 따른 모든 결과에서 동일한 결과를 나타내었다.

Sodium hydrosulfite 표백과 저농도 FAS 표백방법을 사용할 경우, oxygen-free 조건은 필수적이다.<sup>7)</sup> 한편 FAS 고농도 표백시 공기 유입에 따른 산화 반응을 방지하기 위해 oxygen-free 조건이 필요하다는 상반된 의견도 제시되고 있다.<sup>8)</sup>

#### 4. 결론

혼합고지를 재사용하는 데 많은 문제점을 일으키는 색지의 표백에 있어서의 최적조건을 구명하고자 여러 가지 조건변화에 따른 표백을 실시하였으며, 결과는 다음과 같다.

색지 표백은 60℃ 이상의 고온에서 빠른 시간 내에 고농도로 실시하는 것이 바람직하다. 이것은 고농도일 경우 혼합시 고른 약품배합이 용이하고 산소접촉으로 인한 표백 효율저하를 방지하기 위해서는 고온에서 신속하게 표백을 실시하는 것이 효과적이기 때문이다. 최근 현저하게 부각되고 있는 FAS 표백은 색지 표백에 있어 기존의 sodium hydrosulfite를 효과적으로 대체할 수 있는 방법이다. 공기와의 접촉에 민감하지만 약품농도를 최대한 줄이고 작업성이 수월하며 탈색 효과가 우수하다는 장점이 있다. FAS 표백시 최적 약품농도는 지종 및 목표로 하는 최종 백색도에 따라 상당히 변화가 크다. 그러므로 염료의 형태, 성질, 염료, 함유량, 지종, 초기 및 최종 백색도를 고려하여 투입량을 조절하는 것이 바람직하다. FAS 표백은 sodium hydrosulfite와 마찬가지로 oxygen-free 조건을 요구한다. 특히 고농도일 경우 펄프와 약제간의 혼합이 유리하므로 적극적으로 권장하는 바이지만, 공기유입에 따른 효율감소를 초래할 염려가 있으므로 oxygen-free 조건을 조성하는 것이 중요하다.

#### 인용 문헌

1. Darlington, B., Jezerc, G., Kulikowski, T., Magnotta, V., Naddeo, R., Waller, F., and White-Gaebe, K., Secondary fiber cleaning and bleaching: Evaluation of alternatives, PIRA Conference Proceedings, Developments in wastepaper technology, UK., paper 18 (1993).
2. Kronis, J. D., and Nimmerfroh, N., Opportunities for FAS in secondary fiber processing, PIRA Conference Proceedings, Developments in wastepaper technology, UK., paper 17 (1993).
3. Marchildon, L., Daneault, C., Leduc, C., and Sain, M. M., Deinking conditions for yellow directory using formamidine sulfinic acid as a repulping chemical, Cell. Chem. Technol., 30(6):473-482 (1996).
4. Parthasarathy, V. R., Elemental chlorine free (ECF) and totally chlorine free (TCF) bleaching of color broke, Tappi. J., 80(7):159-169 (1997).
5. Daneault, C., and Leduc, C., Bleaching efficiency of formamidine sulfinic acid (FAS) in comparison to hydrosulfite, Tappi. J., 78(7):153-160 (1995).
6. Popson, S. J., Malthouse, D. D., and Robertson, P. C., The application of brightness, whiteness, and color measurements to color removal, Tappi Recycling Symposium, New Orleans, LA., TAPPI Press, pp. 127-144 (1996).
7. Ferguson, L. D., Bleaching wastepaper, Notes, Deinking Seminar, Atlanta, GA., TAPPI Press, p. 43 (1992).
8. Szczucki, C. L., and Kilgannon, R. R., Peroxide-reductive bleaching of mixed office waste to high brightness, Tappi Recycling Symposium, New Orleans, LA., TAPPI Press, pp. 57-62 (1996).

• 접수 2001년 4월 16일

채택 2001년 6월 11일

• Received on April 18, 2001

Accepted on June 11, 2001